

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090452 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 5/18, B32B 27/18, C08K 3/00, 3/04, 7/06, C08L 101/00, H01B 1/24, 5/16, H01G 9/016, H01M 4/66 // C08L 101:00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005429
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 24 日 (24.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-086809 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004) JP
特願2004-095040 2004 年 3 月 29 日 (29.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮川 倫成 (MIYA-GAWA, Michinari). 今井 隆 (IMAI, Takashi). 杉江 さおり (SUGIE, Saori).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒1076013 東京都港区赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号アーク森ビル 1 3 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CONDUCTIVE THERMOPLASTIC RESIN FILM AND LAYERED CONDUCTIVE THERMOPLASTIC RESIN FILM

(54) 発明の名称: 導電性熱可塑性樹脂フィルム及び導電性熱可塑性樹脂積層フィルム

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a thermoplastic resin film and a layered thermoplastic resin film which each has excellent conductivity and is excellent also in water vapor barrier properties and/or tackiness. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] The conductive thermoplastic resin film is characterized by comprising a thermoplastic resin and a conductive agent mixed therewith and by having a volume resistivity of $10 \Omega \cdot \text{cm}$ or lower as measured by the 4-pin probe measurement method according to JIS K-7194 and a moisture permeability of $10 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr})$ or less as measured at a film thickness of $100 \mu\text{m}$ in an atmosphere of 40°C and 90% relative humidity (RH) in accordance with JIS K-7129, method B.

(57) 要約: 【課題】 本発明の目的は、導電性に優れた熱可塑性樹脂フィルム及び熱可塑性樹脂積層フィルムであって、更に水蒸気バリア性及び／又は粘着性に優れた熱可塑性樹脂フィルム及び熱可塑性樹脂積層フィルムを提供することにある。【解決手段】 熱可塑性樹脂に導電剤を混合してなり、JIS K-7194 の四探針法で測定したフィルムの体積固有抵抗値が $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるとともに、フィルム厚み $100 \mu\text{m}$ での JIS K-7129 B 法による透湿度が、 40°C 、90% 相対湿度 (RH) の雰囲気下、 $10 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下であることを特徴とする導電性熱可塑性樹脂フィルム。

WO 2005/090452 A1

明 細 書

導電性熱可塑性樹脂フィルム及び導電性熱可塑性樹脂積層フィルム 技術分野

[0001] 本発明は、導電性に優れた熱可塑性樹脂フィルム及び熱可塑性樹脂積層フィルムに係り、更に水蒸気バリアー性及び／又は粘着性に優れた熱可塑性樹脂フィルム及び熱可塑性樹脂積層フィルムに関する。

背景技術

[0002] 電気二重層キャパシタは、より高い出力電流を得る目的で、複数の電気二重層キャパシタセルを、直列及び並列の組み合わせにて接続し使用する場合が多い。しかしながら、これら複数のキャパシタセルの複合化により、複合体全体が有する内部抵抗も大きくなり、低い出力電流しか得られない場合が多い。このようなことから、個々のキャパシタセルが有する内部抵抗を出来るだけ小さくすることが望まれており、特にキャパシタセルを構成する電解液と活性炭電極との界面で生じる抵抗や活性炭電極と集電体との界面で生じる抵抗、および集電体自身が有する抵抗の低減化が要求されている。中でも水系電解液を用いる電気二重層キャパシタにおいては、キャパシタセルが積層型構造になっており、集電体自身が有する抵抗を低減するためには、集電体が有する厚み方向に対する抵抗の低減化が必要となる。

[0003] また、水系電解液を用いる電気二重層キャパシタにおいては、一般に電解液として25〜40％程度の硫酸水溶液が使用されており、通常、80℃以下程度の温度にて使用されている。そして、例えば、80℃を超えるような温度環境下で電気二重層キャパシタを使用すると、電解液中の水分が集電体を透過し易くなり、そのことに起因して、電解液の電気伝導率が低下し、キャパシタセル全体の抵抗値が上昇したりするなどして電気二重層キャパシタの寿命が短くなるという問題がある。

[0004] プロトンイオンポリマー電池においても、前記キャパシタセルの内部抵抗の低減化と同様に、電池セルの内部抵抗低減化が要求されている。そして、電気二重層キャパシタと同様に電池セルが積層型構成をとる電池においては、集電体が有する厚み方向に対する抵抗の低減化が要求されている。

[0005] また、プロトンイオンポリマー電池においても、前記電気二重層キャパシタの場合と同様に、一般に電解液として25〜40%程度の硫酸水溶液が使用されており、例えば、80℃を超えるような温度環境下においては、電解液中の水分が集電体を透過し易くなり、そのことに起因して、電解液の電気伝導率が低下し、電池セル全体の抵抗値が上昇したりするなどしてプロトンイオンポリマー電池の寿命が短くなるという問題がある。

[0006] そこで、例えば、集電体の厚み方向に対する抵抗の低減化という課題に対しては、集電体である導電性フィルムの厚みを薄くすることで、電気抵抗を小さくすることが行われている。例えば、特許文献1には、ゴム成分100重量部と導電性カーボン5〜100重量部を有機溶剤中に分散させ、剥離可能なフィルムの上にバーコーターにて流延後、乾燥させることで、薄膜の導電性フィルムを作製することが記載されており、体積抵抗値が0.1〜5.0 Ω cmと低くなることが示されている。

[0007] しかしながら、このような方法で作製した集電体は、フィルムの厚み方向の電気抵抗は低いものの、流延法に基づく成形体であるために

- (1) フィルムに歪みが発生しやすい
- (2) フィルムに穴開き(ピンホール)が発生しやすい
- (3) 残留溶剤が残りやすい
- (4) 生産性が悪い

等の問題あり、特に、ピンホールが生じやすいという問題から、十分な水蒸気バリアー性を有していない。

[0008] また、水蒸気バリアー性の改良という課題に対しては、従来から、ブチルゴムなど透湿度の低いゴムと導電性カーボンを混練してシート化することで、透湿度の低い集電体を作製している。しかし、導電シートの厚み方向に対してより低い抵抗を持たせる目的でゴム中に導電剤を多く入れようとする、一般に、樹脂と導電剤を混練する場合よりも溶融時の粘度が高くなるので、成形しにくいという欠点がある。また、その結果、得られるシートの厚みも厚くなる傾向にあり、かえって抵抗が高くなる問題がある。

さらに、キャパシタセルや電池セルのそれぞれのセル間における集電体同士の接

触面での位置的なずれが発生することがあり、ずれを防止する目的で、スチレンーエチレンーブチレンーすチレン共重合体樹脂 (SEBS) 及び導電剤と、粘着剤又はプロセスオイルとを、有機溶剤に分散混合した溶液を作製し、これを離型性を有する基材に塗布乾燥した後、基材から剥離する方法により、集電体フィルムを作製する方法が知られており、このような方法で作製された集電体フィルムは、電気二重層キャパシタの分極性電極や電極板との接触抵抗を低減させることができると報告されている (例えば特許文献2又は3参照)。しかしながら、このような導電性フィルムにおいても、粘着剤又はプロセスオイルの添加により水蒸気が透過し易く、またフィルムにピンホールが発生し易いという問題があった。

- [0009] 更には、特許文献4には導電性熱可塑性エラストマーと導電性ゴムを複合し、薄膜で自己粘着性を有する導電性複合シートが提案されている。しかしながら、導電性ゴムの粘着性は粘着力が小さく、電気二重層キャパシタやプロトンポリマーイオン電池用の集電体として使用した場合、それぞれのセル間で位置的なずれが生じ易く、電気二重層キャパシタやプロトンポリマーイオン電池の内部抵抗を増加させるという問題があった。また、導電剤にカーボンブラックだけを使用すると、カーボンブラックの1次粒子径は小さいので、水蒸気のバリアー効果が少ないという問題もあった。

- [0010] 特許文献1: WO97/25738

特許文献2: 特開平10-4033号

特許文献3: 特開平10-4034号

特許文献4: 特開昭64-54607号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明の目的は、導電性に優れた熱可塑性樹脂フィルム及び熱可塑性樹脂積層フィルムであって、更に水蒸気バリアー性及び／又は粘着性に優れた熱可塑性樹脂フィルム及び熱可塑性樹脂積層フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明は上述の問題点を解消できる導電性熱可塑性樹脂フィルム及び熱可塑性樹脂積層フィルムを見出したものであり、その要旨とするところを以下に示す。

(1) 熱可塑性樹脂に導電剤を混合してなり、JIS K-7194の四探針法で測定したフィルムの体積固有抵抗値が $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるとともに、フィルム厚み $100\ \mu\text{m}$ でのJIS K-7129 B法による透湿度が、 40°C 、90%相対湿度(RH)の雰囲気下、 $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{時間})$ 以下であることを特徴とする導電性熱可塑性樹脂フィルム。

(2) 前記導電性熱可塑性樹脂フィルムAに含まれる導電剤として、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、粒子径 $40\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が粉体全体の80質量%以上を占めている黒鉛粉体と、カーボンブラック粉体を含むことを特徴とする上記(1)記載の導電性熱可塑性樹脂フィルム。

(3) 前記導電性熱可塑性樹脂フィルムAに含まれる導電剤中のカーボンブラック粉体の体積充填率Aおよび黒鉛粉体の体積充填率Bが、下記式の範囲にあることを特徴とする請求項1又は2記載の導電性熱可塑性樹脂フィルム。

$$0 < A \leq 0.4 \times (1-B)$$

$$0 < B \leq 0.5$$

$$A+B=1$$

[0013] (4) 熱可塑性樹脂に導電剤を混合してなり、JIS K-7194の四探針法で測定したフィルムの体積固有抵抗値が $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるとともに、フィルム($150\text{mm} \times 25\text{mm}$)2枚を互いに向き合うように配置し、 25°C の雰囲気下、 $3.9 \times 10^5\text{Pa}$ の圧力で1分間加圧して貼り合わせた後の 25°C での剥離強度が、 $1 \sim 150\text{N}$ の範囲であることを特徴とする導電性熱可塑性樹脂フィルム。

(5) 前記導電性熱可塑性樹脂フィルムBには、非晶質プロピレン-ブテン共重合体又は非晶質プロピレン-エチレン-ブテン共重合体が30~65質量%の範囲で含まれることを特徴とする上記(4)記載の導電性熱可塑性樹脂フィルム。

[0014] (6) 熱可塑性樹脂に導電剤を混合してなり、JIS K-7194の四探針法で測定したフィルムの体積固有抵抗値が $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるとともに、フィルム厚み $100\ \mu\text{m}$ でのJIS K-7129 B法による透湿度が、 40°C 、90%相対湿度(RH)の雰囲気下、 $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{時間})$ 以下である導電性熱可塑性樹脂フィルムAを基材とし、当該フィルム基材の少なくとも片面に下記粘着特性を有する導電性熱可塑性樹脂フィルムBを積層してなる導電性熱可塑性樹脂積層フィルム。

粘着特性：

フィルム(150mm×25mm)2枚を互いに向き合うように配置し、25℃の雰囲気下、 3.9×10^5 Paの圧力で1分間加圧して貼り合わせた後の25℃での剥離強度が、1～150Nの範囲。

(7) 電気二重層キャパシタ用集電体及びプロトンイオンポリマー電池用集電体に用いることを特徴とする上記(1)乃至(6)のいずれか記載の導電性熱可塑性樹脂フィルム又は導電性積層熱可塑性樹脂フィルム。

発明の効果

- [0015] 本発明の導電性熱可塑性樹脂フィルム及び導電性熱可塑性樹脂積層フィルムは、優れた導電性ととともに優れた水蒸気バリアー性及び／又は粘着性も有しており、特に電気二重層キャパシタ用集電体やプロトンイオンポリマー電池用集電体への利用性が高い。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]厚み方向の抵抗値を測定する装置の概略図。
[図2]加圧による剥離強度測定用サンプル作製の際の導電性熱可塑性樹脂フィルム及び上質紙の配置図。
[図3]剥離強度評価時の引張試験治具へのサンプル工程状態図。

符号の説明

- [0017] 1:真鍮製電極(表面金メッキ)
2:サンプル(導電シート)
3:導電性熱可塑性樹脂フィルム
4:上質紙
5:引張試験機の治具(チャック)

発明を実施するための最良の形態

- [0018] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の導電性熱可塑性樹脂フィルム及び導電性熱可塑性樹脂積層フィルムに使用する熱可塑性樹脂としては特に制限はない。

例えば、エチレンを含む単独重合体又は共重合体等のポリオレフィン(PO)系樹脂又はポリオレフィン系エラストマー、環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン樹脂(APO)、ポリスチレン(PS)、ABS、SBS、SIS等のポリスチレン系樹脂又はSEBS、SEPS、SEEPS等の水素添加されたスチレン系エラストマー、ポリ塩化ビニル(PVC)樹脂、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)樹脂、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、共重合アクリル等のアクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド(PA)系樹脂、ポリビニルアルコール(PVA)樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体(EVOH)等のポリビニルアルコール系樹脂、ポリイミド(PI)樹脂、ポリエーテルイミド(PEI)樹脂、ポリサルホン(PS)樹脂、ポリエーテルサルホン(PES)樹脂、ポリアミドイミド(PAI)樹脂、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂、ポリカーボネート(PC)樹脂、ポリビニルブチラール(PVB)樹脂、ポリアリレート(PAR)樹脂、フッ化ビニリデンー四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合体(THV)、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合体(FEP)、フッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニル(PVF)、等のフッ素系樹脂又はエラストマー、(メタ)アクリレート系樹脂などが挙げられる。

[0019] 特に上記の例示された樹脂の中でも比較的水蒸気バリアー性に優れ、また耐酸性に優れる、ポリオレフィン(PO)系樹脂、環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン樹脂(APO)、SEBS、SEPS、SEEPS等の水素添加されたスチレン系エラストマー、又はポリオレフィン系エラストマー、フッ素系樹脂又はフッ素系エラストマーの使用が好ましく、より好ましくは、PO系樹脂や環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン樹脂(APO)、ポリプロピレン系エラストマー及びフッ素系エラストマーが特に水蒸気バリアー性、耐酸性に優れており、好ましい。

[0020] また、水蒸気バリアー性や耐酸性だけでなく、力学的特性その他導電性熱可塑性樹脂フィルムに必要とされる性能を発現させる等の目的から、これらの樹脂をブレンドして使用することも好ましい。

[0021] 本発明の導電性熱可塑性樹脂フィルム中に含まれる導電剤は、天然黒鉛、熱分解黒鉛、キッシュ黒鉛等の人造黒鉛粉体、酸性溶液に前述した黒鉛を浸漬させた後、加熱して膨張させた膨張黒鉛、ケッチェンブラック、アセチレンブラックやファーネス

法等で作られたカーボンブラック、PAN系、ピッチ系等のカーボン繊維、アーク放電法、レーザ蒸着法、気相成長法等で作られたカーボンナノファイバー、タングステンカーバイト、シリコンカーバイト、炭化ジルコニウム、炭化タンタル、炭化チタン、炭化ニオブ、炭化モリブデン、炭化バナジウムなどの金属炭化物、酸化チタン、酸化ルテニウム、酸化インジウムなどの金属酸化物、窒化クロム、窒化アルミニウム、窒化モリブデン、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化チタン、窒化ガリウム、窒化ニオブ、窒化バナジウム、窒化ホウ素などの金属窒化物、鉄繊維、銅繊維、ステンレス繊維などの金属繊維、チタン粉、ニッケル粉、錫粉、タンタル粉、ニオブ粉などの金属粉末が挙げられる。

[0022] 本発明の導電性熱可塑性樹脂フィルムにおいては、導電性以外の特性として優れた水蒸気バリアー性を有する導電性熱可塑性樹脂フィルムA(以下「フィルムA」という)があり、該フィルムの水蒸気バリアー性の特性である透湿度については、JIS K-7129 B法による透湿度を、40℃、90%相対湿度(RH)の場合に、フィルム厚み100 μm において、 $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{時間})$ 以下とする必要がある。好ましくは $5\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{時間})$ 以下、より好ましくは、 $3\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{時間})$ 以下の範囲が良い。透湿度が40℃、90%RHの場合に、フィルム厚み100 μm において、 $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{時間})$ を超えると、80℃程度以上の高温環境下において、電気二重層キャパシタ用集電体やプロトンイオンポリマー電池用集電体として使用した場合、電解液中の水分が集電体を透過し易くなり、そのことに起因して、電解液の電気伝導率が低下し、電池セル全体の抵抗値が上昇したりするなどしてプロトンイオンポリマー電池の寿命が短くなるためである。

[0023] また、フィルムAの導電性の特性である体積固有抵抗値については、JIS K 7194に準じて求めた体積固有抵抗値を $10\Omega\text{cm}$ 以下とする必要がある。好ましくは $1\Omega\text{cm}$ 以下、更に好ましくは $0.8\Omega\text{cm}$ 以下の範囲が良い。体積固有抵抗値が $10\Omega\text{cm}$ を越えると、電気二重層キャパシタ用集電体やプロトンイオンポリマー電池用集電体として使用した場合、電気二重層キャパシタやプロトンイオンポリマー電池の内部抵抗が増加しやすいためである。

[0024] フィルムAに含む導電剤としては、フィルムに、低い水蒸気透過性を与える効果を

有する黒鉛粉体を含むことが好ましく、樹脂に対し少量の添加で高い導電性を得ることが可能なケッチェンブラックなどのカーボンブラック粉体も含むことが好ましい。

- [0025] また、フィルムAに含む黒鉛粉体は、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であり、粒子径 $40\mu\text{m}$ 以下の粒子からなる粉体重量が粉体重量全体の80%以上を占めていることが好ましい。

例えば、熱可塑性樹脂にカーボンブラックと黒鉛を混合する場合、カーボンブラック粉体の体積充填率Aおよび黒鉛粉体の体積充填率Bが、下記式の範囲内のものであることが好ましく、透湿度が低く更に体積固有抵抗値の小さいフィルムAを得ることが可能である。

$$0 < A \leq 0.4 \times (1-B)$$

$$0 < B \leq 0.5$$

$$A+B=1$$

尚、黒鉛粉末とは、人造黒鉛、天然黒鉛、膨張黒鉛等の、六角網目構造が層状に十分発達しており、広角X線回折による測定では、(002)面の回折ピークが層間距離 $d_{002}=0.335\text{nm}$ に鋭いピークとして観察される。本発明のフィルムAに含有される黒鉛粉末は、 d_{002} が 0.345nm 以下(下限は 0.335nm)、の範囲にピークが観察されるものが好ましく、特に 0.341nm 以下の範囲にピークが観察されるものが好ましい。

- [0026] 上記フィルムAの製造方法としては、通常のフィルム製造方法により製膜することができるが、熱可塑性樹脂と導電材を有機溶剤に分散混合した溶液を、離型性を有する基材に塗布乾燥した後、基材から剥離して作製する製法は、ピンホールが発生し易いという問題があり好ましくない。押出成形法やロール成形法などで熱可塑性樹脂を加熱溶融させて製膜する方法が好ましい。

- [0027] 本発明の導電性熱可塑性樹脂フィルムは、前記フィルムAのみをその構成要素とすることもできるが、フィルムAの少なくとも片面に、フィルムAの電気抵抗よりも低い抵抗を有する低電気抵抗層を設け積層フィルムとすることにより、被接触体との接触抵抗を大幅に低減できる。

- [0028] 特に、本発明の導電性熱可塑性樹脂フィルムを電気二重層キャパシタやプロトンイ

オンポリマー電池用の集電体として使用する場合、被接触体は電極や外装ケース(ステンレス鋼など)となるが、上記積層フィルムの低電気抵抗層の電気抵抗をフィルムAの抵抗より低くすることで、被接触体との接触抵抗を低減することができ、電気二重層キャパシタやプロトンイオンポリマー電池の内部抵抗値を小さくすることができる。

[0029] 低電気抵抗層のJIS K-7194の四探針法で測定した体積固有抵抗値は、フィルムAの厚み方向への体積固有抵抗値の $1/2$ 以下、好ましくは $1/5$ 以下にするのが良く、低電気抵抗層の体積固有抵抗値が、フィルムAの体積固有抵抗値の $1/2$ を超えると、被接触体との接触抵抗が大きくなり易い。

[0030] 低電気抵抗層に含む導電剤としては、耐食性、導電性に優れる、微細な炭素繊維を用いるのが良い。微細な炭素繊維の繊維径は $0.0035\sim0.5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.08\sim0.2\mu\text{m}$ の範囲が良く、繊維長は $0.1\sim100\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim50\mu\text{m}$ の範囲が導電性に優れ好ましい。

ここで、微細な炭素繊維とは、所謂カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーが含まれる。カーボンナノチューブとしては、炭素のチューブ構造が単一チューブであるシングル型、チューブ構造が二重のチューブであるダブル型、及びチューブ構造が構造が三重以上となっているマルチ型構造を含み、さらにはチューブの一方の端が閉じて他方の端が開いているナノホーン型、及び底の無いカップ形状をなす炭素網層が多く積層され、炭素網層の環状端面が露出したカップ型等の形態をも含む。

[0031] 低電気抵抗層の熱可塑性樹脂と微細な炭素繊維の割合は、低電気抵抗層の体積固有抵抗値がフィルムAの体積固有抵抗値の $1/2$ 以下になるように適宜決めればよいが、熱可塑性樹脂と微細な炭素繊維の体積比率が $15/85\sim85/15$ の範囲が好ましい。

[0032] 低電気抵抗層の厚みは $1\sim50\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $3\sim20\mu\text{m}$ の範囲が良く、低電気抵抗層の厚みが $1\mu\text{m}$ 未満では、厚みが薄いために低電気抵抗層にピンホールが発生し易く、体積固有抵抗値の大きくなる部位ができ易い。また、低電気抵抗層の厚みが $50\mu\text{m}$ を超えると、導電性樹脂フィルムが脆くなるという問題が発生し易い。

[0033] また、低電気抵抗層の製法としては、特に限定されることはなく、熱可塑性樹脂と導

電材を有機溶剤に分散混合した溶液を、離型性を有する基材に塗布乾燥した後、基材から剥離して作製する製法や、押出成形法やロール成形法などで熱可塑性樹脂を加熱溶融させて成形する方法などで作製すれば良い。

[0034] 本発明の導電性熱可塑性樹脂フィルムにおいては、導電性以外の特性として優れた粘着性を有する導電性熱可塑性樹脂フィルムB(以下「フィルムB」という)があり、粘着性の特性は、フィルムB(150mm×25mm)2枚を互いに向き合うように配置し、25℃の雰囲気下、 3.9×10^5 Paの圧力で1分間加圧して貼り合わせた後の25℃での剥離強度が、1～150Nの範囲とする必要がある。好ましくは10～120Nの範囲が良い。剥離強度が1N未満では、電気二重層キャパシタやプロトンポリマーイオン電池用の集電体として使用した場合、それぞれのセル間で位置的なずれが生じ易く、電気二重層キャパシタやプロトンポリマーイオン電池の内部抵抗を増加させるという問題が発生し易いからであり、剥離強度が150Nを超えると、粘着性が強すぎて取り扱いにくいという問題が生じるからである。

[0035] ここで、フィルムBに上記範囲の粘着性を発現させるためには、非晶質プロピレンーブテン共重合体又は非晶質プロピレンーエチレンーブテン共重合体を、特定の範囲で使用するにより制御することができる。導電性熱可塑性樹脂フィルム中に30～65重量%、好ましくは40～60重量%範囲で添加する。導電性熱可塑性樹脂フィルム中の、非晶質プロピレンーブテン共重合体又は非晶質プロピレンーエチレンーブテン共重合体の含有量が30重量%未満では、導電性熱可塑性樹脂フィルムに粘着性が発現しにくく、電気二重層キャパシタあるいはプロトンイオンポリマー電池の、各セル間において集電体同士の接触面で位置的なずれが起こりやすく、抵抗値が安定しないなどの問題が発生しやすい。また、上記非晶質プロピレンーブテン共重合体又は非晶質プロピレンーエチレンーブテン共重合体の含有量がフィルムB中で65重量%を超えると粘着性が強すぎて取り扱いにくいという問題が生じ易い。

[0036] 導電性熱可塑性樹脂フィルムに粘着性を保持させるために、前記熱可塑性樹脂に、プロピレンーブテン共重合体や、プロピレンーエチレンーブテン共重合体と一緒に、例えば、環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン樹脂(APO)や、ロジン系、水添ロジン系、水添ロジンエステル系、テルペン系、水添テルペン系、テルペンーフェノ

ール系、石油樹脂系、水添石油樹脂系、スチレン系、イソプレン系、などの粘着付与剤を添加しても良い。しかし、これらの環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン樹脂(APO)あるいは粘着付与剤のみを添加して、導電性熱可塑性樹脂フィルムに粘着性を発現させよう

とすると、フィルムの強度は高いが粘着性や伸びが極端に小さくなったり、フィルムの粘着性や伸びは十分にあるが力学的強度が極端に低くなったりする問題が生じ易く、好ましくない。

[0037] また、フィルムB中に含まれる導電剤は、天然黒鉛、熱分解黒鉛、キッシュ黒鉛等の黒鉛粉、酸性溶液に前述した黒鉛を浸漬させた後、加熱して膨張させた膨張黒鉛、ケッチェンブラック、アセチレンブラックやファーネス法等で作られたカーボンブラック、PAN系、ピッチ系等のカーボン繊維、アーク放電法、レーザ蒸着法、気相成長法等で作られた微細な炭素繊維、タングステンカーバイト、シリコンカーバイト、炭化ジルコニウム、炭化タンタル、炭化チタン、炭化ニオブ、炭化モリブデン、炭化バナジウムなどの金属炭化物、酸化チタン、酸化ルテニウム、酸化インジウムなどの金属酸化物、窒化クロム、窒化アルミニウム、窒化モリブデン、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化チタン、窒化ガリウム、窒化ニオブ、窒化バナジウム、窒化ホウ素などの金属窒化物、鉄繊維、銅繊維、ステンレス繊維などの金属繊維、チタン粉、ニッケル粉、錫粉、タンタル粉、ニオブ粉などの金属粉末が挙げられる。

[0038] 前記導電剤の中でも特に耐酸性が優れ、少量の添加で導電性が発現するケッチェンブラックなどのカーボンブラックや微細な炭素繊維を使用することが好ましい。

尚、微細な炭素繊維の繊維径は、 $0.0035\sim0.5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.08\sim0.2\mu\text{m}$ の範囲が良く、繊維長は $0.1\sim100\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim50\mu\text{m}$ の範囲が導電性に優れ好ましい。微細な炭素繊維の具体的例は前述の低電気抵抗層の説明した内容と同一である。

[0039] 本発明のフィルムBが有する体積固有抵抗値については、JIS K7194 に準じて求めた体積固有抵抗値が $10\Omega\text{cm}$ 以下、好ましくは $5\Omega\text{cm}$ 以下の範囲が良い。体積固有抵抗値が $10\Omega\text{cm}$ を超えると、電気二重層キャパシタ用集電体やプロトンイオンポリマー電池用集電体として使用した場合、電気二重層キャパシタやプロトンイオンポリ

マー電池の内部抵抗が増加し易いためである。

また、フィルムBの製法としては、押出成形法やロール成形法などで熱可塑性樹脂を加熱溶融させて成形する方法が好ましく、熱可塑性樹脂と導電材を有機溶剤に分散混合した溶液を、離型性を有する基材に塗布乾燥した後、基材から剥離して作製する製法は、ピンホールが発生し易いため好ましくない。

[0040] 本発明の実施態様として、上述した水蒸気バリアーに優れたフィルムAを基材とし、当該フィルム基材の少なくとも片面に粘着特性を有するフィルムBを積層してなる導電性熱可塑性樹脂積層フィルムがある。

当該積層フィルムの製造方法に関しては次の方法が好ましい。

まず、フィルムBを製膜するが、熱可塑性樹脂と粘着付与剤と導電剤を溶媒中に溶解、分散させてなる液状組成物を、支持体の平滑面に塗工し、乾燥させて、支持体上にフィルムBを形成する。ついで、予め形成しておいたフィルムAの少なくとも片面に、フィルムAとフィルムBが向き合うように配置し、熱圧着法等により、フィルムAとフィルムBを積層一体化した後、支持体を剥離する方法が好ましい。

[0041] 上記支持体としては、公知の各種フィルムを用いることができる。例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、セロハン、ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリプロピレン等のフィルムが挙げられ、必要に応じて、これらのフィルム表面をシリコーン等で離型処理しても良い。なかでも、シリコーンで離型処理されたポリプロピレンフィルム及びポリエステルフィルムが、剥離容易性などの点から好ましい。また、上記支持体の厚みは、5～500 μm 、好ましくは10～300 μm の範囲であり、5 μm 未満では基材フィルムとして十分な強度が得られず皺が入りやすくなり、500 μm を越えると腰が強くなりすぎて、取り扱いにくく作業性が悪いという問題がある。

[0042] 本発明の導電性熱可塑性樹脂フィルム及び導電性熱可塑性樹脂積層フィルムの用途は、導電性に優れているため、蓄電デバイスや発電機等の部材として使用した場合、その内部抵抗を小さくすることができる。また、水蒸気バリアー性にも優れるため、水系電解液を用いる電気二重層キャパシタやプロトンイオンポリマー電池の集電体として使用できる。

実施例

[0043] 以下、実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1〜4)

<フィルムAの作製>

熱可塑性樹脂と導電剤とを表1に記載した割合で2軸押出機(押出機温度230℃)にて混合した後、得られた混合物を、単軸押出機(押出機温度230℃)を使用し口金から押出して、導電性熱可塑性樹脂フィルム(フィルムA)を作製した。

得られたフィルムAの厚みはいずれも100 μm であり、フィルムの体積固有抵抗値、厚み方向の抵抗値及び、透湿度を表1に示した。尚、表1記載の熱可塑性樹脂及び導電剤は以下のものを使用した。

1. ポリオレフィン系エラストマー

出光興産(株)製「M142E」比重0.88

2. カーボンブラック

ライオン(株)製「ケッチェンブラックEC600JD」比重1.5

3. 黒鉛(人造黒鉛粉)

昭和電工(株)製「UFG-30」比重2.2

[0044] (実施例5)

<低電気抵抗層の作製>

スチレン系エラストマーSEBS(旭化成製「タフテックH1041」比重0.91)と微細な炭素繊維(昭和電工(株)製「気相法炭素繊維VGCF」比重2)を体積比で80/20の割合で、固形分濃度8重量%になるように、それぞれTHF(テトラヒドロフラン)に分散し、分散液を作製した。

使用した微細な炭素繊維は、繊維径150nm、繊維長10〜20 μm 、嵩比重0.035g/cm³、真比重2.0g/cm³のものを使用した。

この分散液を基材フィルム(ポリプロピレンフィルム:厚み50 μm)上にバーコーター(松尾産業製「#28番」)で塗布し、80℃で乾燥し、基材フィルム-低電気抵抗層複合体を得た。

得られた基材フィルム-低電気抵抗層複合体から低電気抵抗層を剥離し、厚みと

体積抵抗値を測定した結果、低電気抵抗層の厚みは $3\mu\text{m}$ であり、フィルムの性能を表2に示した。

[0045] (実施例6〜9、及び比較例3, 4)

＜導電性熱可塑性樹脂積層フィルムの作製＞

実施例1〜4、比較例1、2で得られたフィルムAと、実施例5で得られた低電気抵抗層フィルムを、それぞれ下記の組み合わせで、低電気抵抗層／フィルムA／低電気抵抗層の順に配置し、熱プレスにて一体化し、導電性熱可塑性樹脂積層フィルムを作製した。

熱プレス法の条件は、加熱温度 140°C 、圧力 $4.9 \times 10^6 \text{Pa}$ ($50 \text{kgf}/\text{cm}^2$)、プレス時間5分であった。

[0046] 実施例6: 実施例1で得られたフィルムA／実施例5で得られた低電気抵抗層フィルム。

実施例7: 実施例2で得られたフィルムA／実施例5で得られた低電気抵抗層フィルム。

実施例8: 実施例3で得られたフィルムA／実施例5で得られた低電気抵抗層フィルム。

実施例9: 実施例4で得られたフィルムA／実施例5で得られた低電気抵抗層フィルム。

比較例3: 比較例1で得られた導電性水蒸気バリアー層フィルム／実施例5で得られた低電気抵抗層フィルム。

比較例4: 比較例2で得られたフィルムA／実施例5で得られた低電気抵抗層フィルム。

得られた導電性熱可塑性樹脂積層フィルムの厚みはいずれも $105\mu\text{m}$ であり、フィルムの性能を表3に示した。

[0047] 透湿度(水蒸気透過率)の測定法

本発明における透湿度は、JIS K-7129 B法に準じ、 40°C 、90%RH下で、PERM ATRAN W 3/31(米国MOCON社製)を用いて測定した。単位は $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24)$ 時間で表した。

[0048] (体積固有抵抗値の測定)

本発明における体積固有抵抗値の測定は、JIS K 7194に準じて、以下のように行い、単位は Ωcm で表した。

1. 測定装置

Loresta HP (三菱化学(株)製)

2. 測定方式

四端子四探針法(ASPタイププローブ)

3. 測定印可電流

100mA

[0049] (フィルム厚み方向の抵抗測定)

低電気抵抗層及びフィルムAの厚み方向の抵抗値は以下の方法で評価した。

1. 測定装置

抵抗計: YMR-3型((株)山崎精機研究所社製)

負荷装置: YSR-8型((株)山崎精機研究所社製)

電極: 真鍮製平板2枚(面積 6.45cm^2 、鏡面仕上げ、表面金メッキ)

2. 測定条件

方法: 4端子法

印加電流: 10mA(交流、287Hz)

開放端子電圧: 20mVピーク以下

荷重: 1.8MPa($18.6\text{kgf}/\text{cm}^2$)

3. 測定方法

図1に示した測定装置により測定した。

[0050] [表1]

	ポリオレフィン 系エラストマー 体積 %	黒鉛 体積 %	カーボン ブラック 体積 %	体積固有 抵抗値 (四探針法) $\Omega \cdot \text{cm}$	厚み方向 の抵抗値 $\text{m} \Omega$	透湿度 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$
実施例 1	80	10	10	0.32	4.4	2.31
実施例 2	72	20	8	0.35	4.7	1.46
実施例 3	64	30	6	0.36	7	1.24
実施例 4	56	40	4	0.28	7.2	1.06
比較例 1	88	0	12	0.85	10	4.8
比較例 2	60	40	0	160	250	1

[0051] 表1に実施例および比較例を示す。実施例1〜4に示す通り、ポリオレフィン系エラストマーに黒鉛及びカーボンブラックを添加したものは、透湿度が $1.06 \sim 2.31 \text{ g}/\text{m}^2/24 \text{ 時間}$ であり、また、体積固有抵抗値は $0.28 \sim 0.36 \Omega \cdot \text{cm}$ となり、透湿度が $3 \text{ g}/\text{m}^2/24 \text{ 時間}$ 以下であり、体積固有抵抗値が $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である本発明の導電性熱可塑性樹脂フィルムである。また、厚み方向の抵抗値は $4.4 \sim 7.2 \text{ m} \Omega$ と低く、優れた電気特性を示している。

これに対し、比較例1に示すように、ポリオレフィン系エラストマーにカーボンブラックのみを添加したものは、透湿度が $4.80 \text{ g}/\text{m}^2/24 \text{ 時間}$ であり、体積固有抵抗値が $0.85 \Omega \cdot \text{cm}$ と大きいため、厚み方向の抵抗値は $10.0 \text{ m} \Omega$ と大きくなり、実施例に比較して劣っている。

また、比較例2に示すように、ポリオレフィン系エラストマーに黒鉛のみを添加したものは、透湿度は $1.00 \text{ g}/\text{m}^2/24 \text{ 時間}$ と低いのが、体積固有抵抗値が $160 \Omega \cdot \text{cm}$ と非常に高いため、厚み方向の抵抗値は $250 \text{ m} \Omega$ と大きくなり、実用性に欠ける。

[0052] [表2]

	スチレン系 エラストマー 体積 %	微細な 炭素繊維 体積 %	体積固有 抵抗値 (四探針法) $\Omega \cdot \text{cm}$	厚み方向 の抵抗値 $\text{m} \Omega$	透湿度 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$
実施例 5	80	20	0.1	0.2	100 以上

[0053] さらに、表2の実施例5に示す体積固有抵抗値が $0.10 \Omega \cdot \text{cm}$ である低電気抵抗層

は、透湿度は $100\text{g}/\text{m}^2/24\text{時間}$ 以上であるが、表3の実施例6～9に示すように、実施例1～4のフィルムの両面に貼り合わせることで、表1の実施例1～4と同等の透湿度を有し、また、厚み方向の抵抗値が $1.1\sim 2.0\text{m}\Omega$ と、非常に低い導電性熱可塑性樹脂フィルムを得ることができる。

[0054] [表3]

表3

	厚み方向の抵抗値 $\text{m}\Omega$	透湿度 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{時間})$
実施例6	1.1	2.31
実施例7	1.5	1.45
実施例8	1.6	1.25
実施例9	1.7	1.05
比較例3	2.0	4.8
比較例4	150	1.0

[0055] これに対し、表3の比較例3では、厚み方向の抵抗値が小さくても透湿度が高く、比較例4では、透湿度が低くても厚み方向の抵抗値が大きくなってしまい、実用性に欠ける。

[0056] (実施例10～15、比較例5及び比較例7)

<フィルムBの作成>

熱可塑性樹脂とカーボンブラックを表4記載の割合で2軸押出機(押出機温度 230°C)にて混合した後、作製した混合物を、単軸押出機(押出機温度 230°C)にて口金から押出して、導電性熱可塑性樹脂フィルム(フィルムB)を作製した。

得られたフィルムBの厚みはいずれも $50\mu\text{m}$ であり、そのフィルムの体積固有抵抗値、透湿度及び剥離強度を表4に示した。尚、表4記載の熱可塑性樹脂及び導電剤は以下のものを使用した。

1. ポリプロピレンとプロピレン-エチレン-ブテン共重合体のブレンド品

住友化学(株)製「T3714」 比重0.86

(ポリプロピレン/プロピレン-エチレン-ブテン共重合体=15/85wt%)

2. ポリオレフィン系エラストマー

出光石油化学(株)製「M142E」 比重0.88

3. カーボンブラック

ライオン(株)製「ケッチェンブラックEC600JD」 比重1.5

[0057] (比較例6)

スチレン系エラストマーであるSEBS(旭化成(株)製「タフテックH1221」 比重0.91)とカーボンブラック(ライオン(株)製「ケッチェンブラックEC600JD」 比重1.5)を表4記載の割合で、固形分濃度が20重量%になるように、それぞれシクロヘキサンに溶解、分散し、分散液を作製した。

この分散液を基材フィルム(離型処理されたポリプロピレンフィルム:厚み50 μ m)上にバーコータ(松尾産業製 #80番)で塗布し、80℃で乾燥し、基材フィルムと導電性フィルムの複合体フィルムを作製した。

そして、得られた複合体フィルムから導電性フィルムを剥離し、厚みは50 μ mの導電性フィルムを得た。その導電性フィルムの体積固有抵抗値、透湿度及び剥離強度を表4に示した。

[0058] 体積固有抵抗値の測定法、及び透湿度の測定法は、先の記載のものと同様である。

[0059] (剥離強度測定用サンプルの準備)

本発明における剥離強度評価用サンプルの作製は、以下の方法により行った。押出し法により作製した150mm×25mm、厚み50 μ mの導電性熱可塑性樹脂フィルムを2枚互いに向き合うように配置し、25℃の雰囲気下、 3.9×10^5 Paの圧力を1分間加えて貼り合わせを行った。尚、後に行う剥離強度測定の際に引張試験機のチャックのつかみしろを確保しておく目的から、図2に示すように、2枚の導電性熱可塑性樹脂フィルムの間には、10mm×25mm、厚み80 μ mの上質紙を、導電性熱可塑性樹脂フィルムの端部の辺に沿って揃うように配置挿入して、貼り合わせを行った。

[0060] (剥離強度の測定方法)

剥離試験は、IM-20ST(インテスコ社製)を用い、図3に示した形態で、25℃、引張速度20mm/minにて行った。尚、剥離強度の評価は、JIS K6854の計算方法

に準拠して行い、単位はNで表した。

[0061] (剥離モード)

上記剥離試験の結果、各々の導電性熱可塑性樹脂フィルム自体の破壊が無く、その界面で剥離できた場合を「界面剥離」とした。また、剥離試験の際に、フィルムの強度が著しく弱い、もしくはフィルムの粘着性が強すぎるなど、完全に剥離が完了する前にフィルム自体が破壊した場合を「母材破壊」とした。

[0062] 表4に実施例および比較例を示す。実施例10～15は、PPとプロピレン-エチレン-ブテン共重合体とポリオレフィン系エラストマーのブレンド品にカーボンブラックを12vol%の割合で添加し、上記と同じ押出し成形方法で作製した導電性フィルム(厚み50 μ m)あって、体積固有抵抗値10 Ω cm以下、透湿度20g/m²/24時間以下、剥離強度1～150Nの範囲にあり、低い抵抗値、低い透湿度及び適度な剥離強度を兼ね備えた本発明の導電性熱可塑性樹脂フィルム(フィルムB)である。

[0063] これに対して、比較例5では、体積固有抵抗値は10 Ω cm以下、透湿度は20g/m²/24時間以下であるが、非晶質プロピレン-エチレン-ブテン共重合体の含有量が65重量%より多いため、剥離強度が150Nより大きく、剥離モードも母材剥離となり、粘着性が強すぎる事がわかる。

[0064] [表4]

	PP/プロ ピレン-エチ レン-ブテン共 重合体	ポリオレフィン 系エラスト マー	スチレン系エ ラストマー	カーボンブラック	非晶質プロ ピレン-エチ レン-ブテン 共重合体の 含有量	体積固有抵 抗値(四探針 法)	透湿度	剥離強度	剥離モード
	体積%	体積%	体積%	体積%	重量%	Ω cm	g/(m ² ・24時間)	N	
実施例10	83	5	0	12	64.7	1.6	11.4	120	界面剥離
実施例11	79	9	0	12	61.5	1.4	11.1	70	界面剥離
実施例12	75	13	0	12	58.4	1.2	10.5	60	界面剥離
実施例13	70	18	0	12	54.4	1	10	39	界面剥離
実施例14	62	26	0	12	48.1	1	9.5	27	界面剥離
実施例15	53	35	0	12	41.1	0.9	9	20	界面剥離
比較例5	88	0	0	12	68.7	1.7	12	160	母材破壊
比較例6	0	0	88	12	0	0.9	32	0.8	母材破壊
比較例7	0	88	0	12	0	0.9	8.6	0	界面剥離

[0065] さらに、比較例6に示すように、スチレン系エラストマーにカーボンブラックを12vol %の割合で添加し、剥離可能なフィルムの上にバーコーターにて流延後、乾燥させることで得た、薄膜の導電性フィルムにおいては、体積固有抵抗値は $0.9 \Omega \text{ cm}$ であり、実施例10に比較して、抵抗が低いものの、透湿度は $32.0 \text{ g/m}^2/24 \text{ 時間}$ と高く、また、剥離強度は、 0.8 N/m と低く、フィルム強度が極端も低かった。

[0066] また、比較例7に示すように、ポリオレフィン系エラストマーにカーボンブラック12vol %の割合で添加し実施例10と同じ方法で作製した導電性フィルムは、体積固有抵抗値は $0.9 \Omega \text{ cm}$ であり、透湿度は $8.6 \text{ g/m}^2/24 \text{ 時間}$ であり、実施例10に比較して、抵抗は低く、透湿度も低いものの、剥離強度は 0 N/m であり、実施例に比較して劣っている。

[0067] (実施例16〜21、比較例8〜比較例10)

＜フィルムAを基材とし、当該フィルム基材の少なくとも片面に粘着特性を有するフィルムBを積層してなる導電性熱可塑性樹脂積層フィルムの作成＞

[0068] (フィルムAの作成)

熱可塑性樹脂と導電剤とを表5のバリアー層1〜7に記載の割合で2軸押出機(押出機温度 230°C)にて混合した。

作成した混合物を、単軸押出機(押出機温度 230°C)にて口金から押出して、バリアー層1〜7に記載のフィルムAを作成した。

得られた各フィルムAの厚みはいずれも $100 \mu\text{m}$ であり、フィルムの体積抵抗値及び水蒸気透過率を表5のバリアー層1〜7に示した。

尚、表5記載の熱可塑性樹脂及び導電剤は以下のものを使用した。

1. ポリオレフィン系エラストマー

「出光興産(株)」製 M142E 比重0.88

2. スチレン系エラストマー

「(株)クラレ」製 セプトン2002 比重0.91

3. カーボンブラック

「ライオン(株)」製 ケッチェンブラックEC600JD 比重1.5

・ 人造黒鉛粉

「昭和電工(株)」製 UFG-30 比重2.2

- ・ カーボンナノファイバー

「昭和電工(株)」製 VGCF 比重2

[0069] (フィルムBの作成)

SEPS(「(株)クラレ」製 セプトン2063 比重0.88)とカーボンブラック(「ライオン(株)」製 ケッチェンブラックEC600JD 比重1.5)と粘着付与剤(「荒川化学工業(株)」製 アルコンP-100 比重0.9)をSEPS100重量部に対して、アルコンP-100を150重量部、カーボンブラックを17重量部の割合で、固形分濃度15重量%になるように、それぞれシクロヘキサンに分散し、分散液を作製した。

この分散液を基材フィルム(離型処理されたポリプロピレンフィルム:厚み50 μ m)上にバーコータ(「松尾産業製」#24番)で塗布し、80°Cで乾燥し、基材フィルム-導電性粘着層1複合体を得た。

得られた基材フィルム-導電性粘着層1複合体から導電性粘着層1を剥離し、厚みと体積抵抗値を測定した結果、導電性粘着層1の厚みは5 μ mであり、フィルムの体積抵抗値は表5の粘着層1及び2に示した。

[0070] [表5]

	樹脂成分 及び割合	導電剤成分 及び割合	粘着 付与剤	厚さ μm	体積固有 抵抗値 Ωcm	透湿度 $\text{g}/\text{m}^2/$ 24時間
ハ・リアー 層 1	ホ・リオレフィン エラストマー 88vol%	カーボンブラック 12vol%	0	100	1.1	3.3
ハ・リアー 層 2	スチレン系エラス トマー 88vol%	カーボンブラック 12vol%	0	100	1.5	4.2
ハ・リアー 層 3	ホ・リオレフィン エラストマー 50vol%	人造黒鉛粉 50vol%	0	100	1.6	1.2
ハ・リアー 層 4	スチレン系エラス トマー 50vol%	人造黒鉛粉 50vol%	0	100	2.4	1.6
ハ・リアー 層 5	ホ・リオレフィン エラストマー 75vol%	カーボンナノファイ バー 25vol%	0	100	0.5	3.0
ハ・リアー 層 6	スチレン系エラス トマー 75vol%	カーボンナノファイ バー 25vol%	0	100	0.7	3.8
ハ・リアー 層 7	ホ・リオレフィン エラストマー 95vol%	カーボンブラック 5vol%	0	100	1.5	5.1
粘着層 1	スチレン系エラス トマー (SEPS) 100 重量部	カーボンブラック 17 重量部	7Mコン P-100 150 重量部	5	120	100 以上 (測定 できず)
粘着層 2	同上	同上	同上	100	85	32

[0071] (実施例16～21、比較例8～比較例10)

表5のバリアー層1～6で示されるフィルムAと、表5の粘着層1で示されるフィルムBを、表6の実施例16～21に記載の組み合わせで、基材フィルム/フィルムB/フィルムAの順に配置し、熱プレスにて一体化し、基材フィルムを剥離し、表6の実施例16～21に記載の導電性熱可塑性樹脂積層フィルムを作製した。

熱プレス法の条件は、加熱温度80℃、圧力 $4.9 \times 10^6 \text{Pa}$ (50kgf/cm²)であった。

得られた導電性熱可塑性樹脂積層フィルムの厚みはいずれも103～105 μm の範囲であり、フィルムB側から測定した体積固有抵抗値、導電性熱可塑性樹脂フィルム

2枚をフィルムBが互いに向き合うように配置した後の剥離強度を表6の実施例16〜21に示した。

[0072] (比較例8)

表5にバリアー層7で示されるフィルムAと、表5の粘着層1で示されるフィルムBを実施例16と同様にして一体化し、表6の比較例8に記載の導電性熱可塑性樹脂積層フィルムを作製した。

得られた導電性熱可塑性樹脂積層フィルムの厚みは $105\mu\text{m}$ であり、フィルムB側から測定した体積固有抵抗値、導電性熱可塑性樹脂積層フィルム2枚をフィルムBが互いに向き合うように配置した後の剥離強度を表6の比較例8に示した。

[0073] (比較例9)

表5のバリアー層1に示される厚さ $100\mu\text{m}$ のフィルムAを単層のまま、測定した体積固有抵抗値、及びフィルムA2枚を互いに向き合うように配置した後の剥離強度を測定した結果を表6の比較例9に示した。

[0074] (比較例10)

表5の粘着層2で示される厚さ $100\mu\text{m}$ のフィルムBを単層のまま、測定した体積固有抵抗値、及びフィルムB2枚を互いに向き合うように配置した後の剥離強度を測定した結果を表6の比較例10に示した。

[0075] 体積固有抵抗値の測定法、透湿度の測定法、及び剥離強度の測定法は、先の記載のものと同様である。

[0076] [表6]

	フィルム A	フィルム B	体積固有 抵抗値 $\Omega \text{ cm}$	透湿度 $\text{g} / \text{m}^2 /$ 24時間	剥離 強度 N
実施例 16	ハ ⁺ リ ⁷ -層 1	粘着層 1	1. 2	3. 1	5
実施例 17	ハ ⁺ リ ⁷ -層 2	同上	2. 2	4. 2	10
実施例 18	ハ ⁺ リ ⁷ -層 3	同上	2. 3	1. 1	2
実施例 19	ハ ⁺ リ ⁷ -層 4	同上	3. 5	1. 5	7
実施例 20	ハ ⁺ リ ⁷ -層 5	同上	1. 2	2. 7	15
実施例 21	ハ ⁺ リ ⁷ -層 6	同上	1. 8	3. 5	23
比較例 8	ハ ⁺ リ ⁷ -層 7	同上	17	4. 9	4
比較例 9	ハ ⁺ リ ⁷ -層 1	無し	1. 1	3. 3	0.01 以下
比較例 10	無し	粘着層 2	85	32	粘着層 2 の破壊の ため測定 できず

[0077] 表6の実施例16〜20に示す通り、体積固有抵抗値が0.6〜2.6 $\Omega \text{ cm}$ と10 $\Omega \text{ cm}$ 以下の本発明の導電性熱可塑性樹脂積層フィルムは、水蒸気バリアー性が1.1〜4.2 $\text{g} / \text{m}^2 / 24$ 時間と優れ、さらに剥離強度は2〜19Nと優れた特性を示している。

これに対し表6の比較例8に示す導電性熱可塑性樹脂積層フィルムは、体積固有抵抗値が17 $\Omega \text{ cm}$ と大きくなり、実施例に比較して劣っている。

また、比較例9に示すフィルムA単層のものは、水蒸気バリアー性(透湿度)及び体積固有抵抗値に優れるものの、剥離強度が0.01N以下と小さく、コンデンサーセル同士がずれを生じやすい。

また、比較例10に示すフィルムB単層のものは、粘着性に優れるものの、透湿度が32 $\text{g} / \text{m}^2 / 24$ 時間と極めて大きいことが分かる。

[0078] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2003年11月18日付けで出願された日本特許出願(特願2003-387680)、2004年3月24日付けで出願された日本特許出願(特願2004-86809)、及び2004年3月29日付けで出願された日本特許出願(特願2004-95040)に基づいており、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明によれば、優れた導電性とともに優れた水蒸気バリアー性及び／又は粘着性も有しており、特に電気二重層キャパシタ用集電体やプロトンイオンポリマー電池用集電体への利用性が大きい、導電性熱可塑性樹脂フィルム及び導電性熱可塑性樹脂積層フィルムを提供することができる。

請求の範囲

- [1] 熱可塑性樹脂に導電剤を混合してなり、JIS K-7194の四探針法で測定したフィルムの体積固有抵抗値が $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるとともに、フィルム厚み $100\ \mu\text{m}$ でのJIS K-7129 B法による透湿度が、 40°C 、90%相対湿度(RH)の雰囲気下、 $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{時間})$ 以下であることを特徴とする導電性熱可塑性樹脂フィルム。
- [2] 前記導電性熱可塑性樹脂フィルムAに含まれる導電剤として、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、粒子径 $40\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が粉体全体の80質量%以上を占めている黒鉛粉体と、カーボンブラック粉体を含むことを特徴とする請求項1記載の導電性熱可塑性樹脂フィルム。
- [3] 前記導電性熱可塑性樹脂フィルムAに含まれる導電剤中のカーボンブラック粉体の体積充填率Aおよび黒鉛粉体の体積充填率Bが、下記式の範囲にあることを特徴とする請求項1又は2記載の導電性熱可塑性樹脂フィルム。
- $$0 < A \leq 0.4 \times (1-B)$$
- $$0 < B \leq 0.5$$
- $$A+B=1$$
- [4] 熱可塑性樹脂に導電剤を混合してなり、JIS K-7194の四探針法で測定したフィルムの体積固有抵抗値が $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるとともに、フィルム($150\text{mm} \times 25\text{mm}$)2枚を互いに向き合うように配置し、 25°C の雰囲気下、 $3.9 \times 10^5\text{Pa}$ の圧力で1分間加圧して貼り合わせた後の 25°C での剥離強度が、1～150Nの範囲であることを特徴とする導電性熱可塑性樹脂フィルム。
- [5] 前記導電性熱可塑性樹脂フィルムBには、非晶質プロピレン-ブテン共重合体又は非晶質プロピレン-エチレン-ブテン共重合体が30～65質量%の範囲で含まれることを特徴とする請求項4記載の導電性熱可塑性樹脂フィルム。
- [6] 熱可塑性樹脂に導電剤を混合してなり、JIS K-7194の四探針法で測定したフィルムの体積固有抵抗値が $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるとともに、フィルム厚み $100\ \mu\text{m}$ でのJIS K-7129 B法による透湿度が、 40°C 、90%相対湿度(RH)の雰囲気下、 $10\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{時間})$ 以下である導電性熱可塑性樹脂フィルムAを基材とし、当該フィルム基材の少なくとも片面に下記粘着特性を有する導電性熱可塑性樹脂フィルムBを積

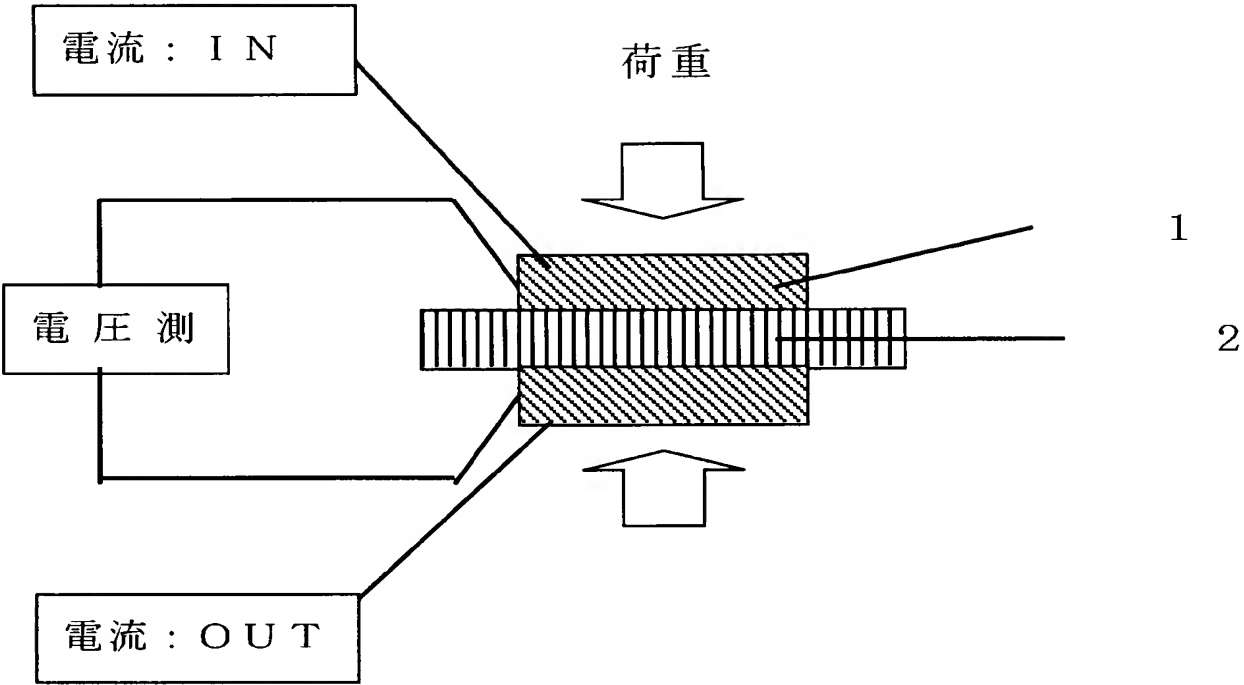
層してなる導電性熱可塑性樹脂積層フィルム。

粘着特性：

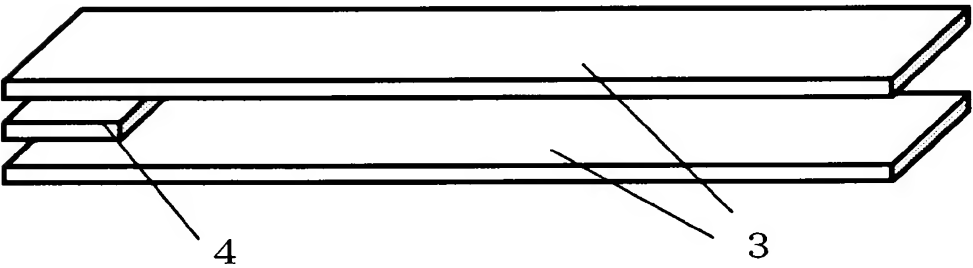
フィルム(150mm×25mm)2枚を互いに向き合うように配置し、25℃の雰囲気下、 3.9×10^5 Paの圧力で1分間加圧して貼り合わせた後の25℃での剥離強度が、1～150Nの範囲。

- [7] 電気二重層キャパシタ用集電体及びプロトンイオンポリマー電池用集電体に用いることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の導電性熱可塑性樹脂フィルム又は導電性積層熱可塑性樹脂フィルム。

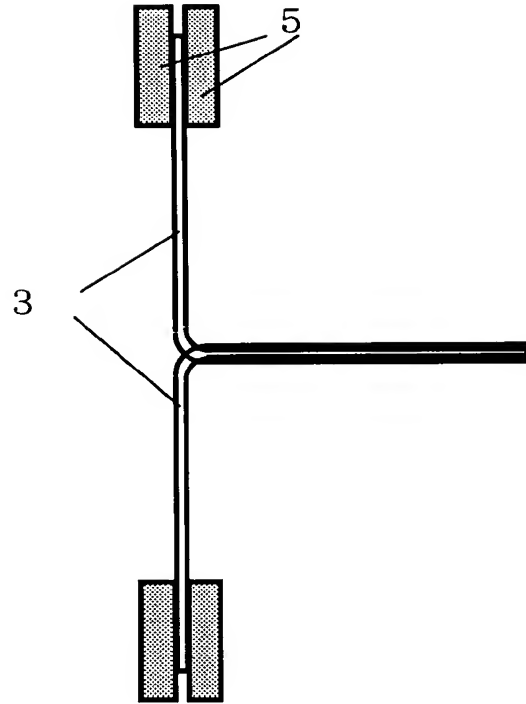
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J5/18, B32B27/18, C08K3/00, 3/04, 7/06, C08L101/00,
H01B1/24, 5/16, H01G9/016, H01M4/66//C08L101:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J5/18, B32B27/18, C08K3/00, 3/04, 7/06, C08L101/00,
H01B1/24, 5/16, H01G9/016, H01M4/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-008665 A (Toray Industries, Inc.), 11 January, 2002 (11.01.02), Claims; pages 2 to 3, Par. No. [0010]; page 3, Par. No. [0013]; page 5, table 1, example 4 (Family: none)	1, 7 2-6
X Y	JP 2002-124265 A (Toray Industries, Inc.), 26 April, 2002 (26.04.02), Claims; page 3, Par. No. [0012]; page 5, Par. No. [0036] (Family: none)	1, 7 2-6
Y	JP 11-283628 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 October, 1999 (15.10.99), Claims; pages 6 to 7, Par. Nos. [0034] to [0036]; page 12, Par. No. [0074] (Family: none)	2, 3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 May, 2005 (16.05.05)

Date of mailing of the international search report
31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005429

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-133179 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 May, 2003 (09.05.03), Claims; pages 3 to 4; Par. No. [0017] (Family: none)	4, 6
Y	JP 2004-022504 A (Samsung SDI Kabushiki Kaisha), 22 January, 2004 (22.01.04), Claims; page 5, Par. No. [0022] & US 2004/0041536 A1 & KR 2003097573 A	4, 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005429

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common among independent claims 1, 4, and 6 is limited to the constitution of a conductive thermoplastic resin film which comprises a thermoplastic resin mixed with a conductive agent and thereby has a volume resistivity of $10 \Omega \cdot \text{cm}$ or lower. However, films having such volume resistivity are known as apparent from the fact that they are described in, e.g., documents 1 and 2. Consequently, that constitution cannot be regarded as a technical feature which contributes to the prior art. Furthermore, the film property regarding moisture permeability described in claims 1 and 6 and the property regarding peel strength described in claims 4 and 6 are not considered to
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005429

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

be matters which, at the time of the filing of this application, are recognized by persons skilled in the art as closely relevant to each other.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08J5/18, B32B27/18, C08K3/00, 3/04, 7/06, C08L101/00,
H01B1/24, 5/16, H01G9/016, H01M4/66
// C08L101:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08J5/18, B32B27/18, C08K3/00, 3/04, 7/06, C08L101/00,
H01B1/24, 5/16, H01G9/016, H01M4/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-008665 A (東レ株式会社) 2002.01.11 , 特許請求の範囲, 第2-3頁【0010】, 第3頁【0013】, 第5 頁表1実施例4 (ファミリーなし)	1, 7 2-6
X Y	JP 2002-124265 A (東レ株式会社) 2002.04.26 , 特許請求の範囲, 第3頁【0012】, 第5頁【0036】 (ファミリ ーなし)	1, 7 2-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.05.2005

国際調査報告の発送日

31.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-283628 A (富士写真フイルム株式会社) 1999. 10. 15, 特許請求の範囲, 第6-7頁【0034】-【0036】, 第12頁【0074】 (ファミリーなし)	2, 3
Y	JP 2003-133179 A (日本ゼオン株式会社) 2003. 05. 09, 特許請求の範囲, 第3-4頁【0017】 (ファミリーなし)	4, 6
Y	JP 2004-022504 A (三星エスディアイ株式会社) 2004. 01. 22, 特許請求の範囲, 第5頁【0022】 & US 2004/0041536 A1 & KR 2003097573 A	4, 6

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

独立請求項1、4及び6の間の共通事項は、熱可塑性樹脂に導電剤を混合して体積固有抵抗値を $10\Omega \cdot \text{cm}$ 以下とした導電性熱可塑性樹脂フィルムの構成に限られるが、例えば文献1、2に記載されているとおり、前記のような体積固有抵抗値を有するフィルムは公知であるから、この構成は先行技術に対して貢献する技術的特徴とは言えない。また、上記請求項1及び6に記載されているフィルムの透湿度に関する性質と、請求項4、6に記載されている剥離強度に関する性質とが、本出願時に密接な関連性があるものとして当業者に認識されていた事項であるとも認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。